

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 56-121685

(43)Date of publication of application : 24.09.1981

(51)Int.Cl.

C02F 1/44
B01D 13/00

(21)Application number : 55-025531

(71)Applicant : EBARA INFILCO CO LTD

(22)Date of filing : 29.02.1980

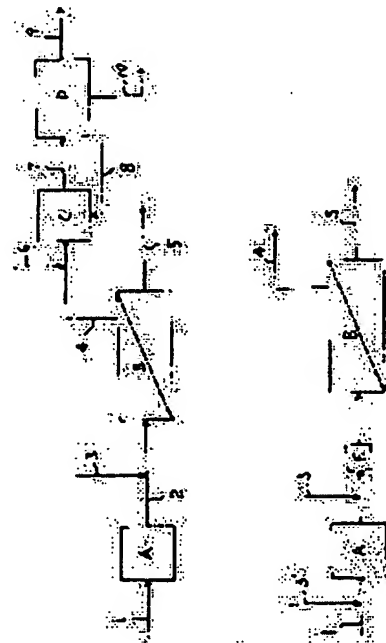
(72)Inventor : TSUKAMOTO TERUYOSHI

(54) TREATMENT OF LIQUID CONTAINING IRON ION AND MANGANESE ION

(57)Abstract:

PURPOSE: To separate the liquid containing Fe and Mn ions to liquid which contains less amount of Fe and Mn ions these salts, and to liquid in which ions and salts of Fe and Mn have been condensed, by passing said liquid through a reverse permeable film device in reducing atmosphere.

CONSTITUTION: After acidic liquid 1 containing Fe and Mn ions is charged into reservoir tank A and the concn. is uniformalized, the liquid is taken out from tank A and liquid 3 containing a reducing agent, such as sodium sulfite, etc., is added to the liquid in more than equivalent to the Fe and Mn ions contained. Moreover, germicide and algicide, such as formalin, copper sulfate, etc., are added to the liquid and the liquid is passed into the reverse permeable film device B in a reducing atmosphere irradiating ultraviolet ray E, etc., and passed through the device keeping germicidal state or the like under a pressure. The liquid is separated to film permeable liquid 5 which does not contain metallic ions and these salts and to liquid 4 in which they have been condensed. Alkali agent 6 such as slaked lime and oxidizing agent 8 such as air are added to the condensed liquid to settle the metallic ions in the reaction tank C, and the slurry of sediment is supplied to sedimentation separator D and separated to treated water 9 and sediment 10.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP)
⑩ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開

昭56-121685

⑫ Int. Cl.³
C 02 F 1/44
B 01 D 13/00

識別記号
CCZ
1 0 2

庁内整理番号
7305-4D
6949-4D

⑬ 公開 昭和56年(1981)9月24日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 鉄イオン、マンガンイオン含有液の処理法

鎌倉市津1147-4

⑮ 特 願 昭55-25531

⑯ 出 願 昭55(1980)2月29日

⑰ 発 明 者 塚本輝嘉

⑱ 出 願 人 荏原インフィル株式会社
東京都千代田区一ツ橋1丁目1
番1号

⑲ 代 理 人 弁理士 塩崎正広

明 細 書

1. 発明の名称

鉄イオン、マンガンイオン含有液の処理法

2. 特許請求の範囲

1 鉄イオンおよび／またはマンガンイオンを含有する液を、還元剤を加えて還元し、還元液と酸化液とに分液することとを特徴とする鉄イオン、マンガンイオン含有液の処理法。

2 前記鉄イオンおよび／またはマンガンイオンを含有する液を、酸性下に供して過酸化水素を添加し、過酸化水素を添加した液と還元液とに分液する方法に関するものである。

4 前記鉄イオンおよび／またはマンガンイオンを含有する液に、塩素酸を加えたのち、塩素酸処理を行なう特許請求の範囲第1項、第2項又は第3項記載の鉄イオン、マンガンイオン含有液の処理法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、鉄イオンおよび／またはマンガンイオンと硫酸を含むか、あるいは鉄イオンおよび／またはマンガンイオンを含有する液を塩素酸を分離の駆動力とする過酸化水素によって処理し、これらのイオンを過酸化水素と還元液とに分液する方法に関するものである。

特開昭56-121685(2)

Fe^{++} として100～300 mg/L、硫酸として200～300 mg/L程度が含有され、pHは2.0程度である。また、ピツクリングバス中の硫酸は次第に Fe^{++} が増加し硫酸の濃度は低下するから、これを一部排出して新しい硫酸を注入しているが、この間排出される硫酸中には Fe^{++} 6～30倍、硫酸 Fe^{++} 1.5倍程度が含有される。しかし官能的に多いのは前者の洗浄廃液であつて、後者の硫酸は極めて少ない。また、チタン製造の黒、イルノナイト酸を硫酸処理してチタンを析出し、これを加水分解して TiO_2 (OH)₂を得ると共に稀薄な硫酸が副産して排出されるが、この硫酸中には Fe^{++} がかなり含有している。したがつてこのような排水は、硫酸のほかには硫酸イオンを含有しているため、中和処理と同時に硫酸イオンを不溶性硫酸として分離しなければならぬ。

また、地下かん水、地下水中には Fe^{++} が存在し、多くは Mn^{++} と共存している場合が多い。地下かん水、地下水中の Fe^{++} の含有量は地質

により異なり、場所によつては概100 mg/Lを記録するところもある。また、鉱山排水中にも Fe^{++} および硫酸の硫酸が存在し、鉱山排水でも2500 mg/L程度含有することがある。特に、石炭鉱山からは米飯の例であるが、概10～100 mg/Lの Fe^{++} を含有し、かつ、pH2～3.5程度の Fe^{++} および硫酸を含む排水が排出される。これらの排水が河川に放流されると、排水中の第1鉄イオンである Fe^{++} は、河川水中の溶解酸素およびアルカリ度によつて容易に第2鉄イオン Fe^{+++} に酸化されpHが低い領域でも簡単に加水分解をおこして水酸化鉄第2鉄の硫酸を生じ、河川を赤茶色に酸化させ、硫酸が河床へ沈着堆積したり、河川水中の溶解酸素を減少させて、死の川に変わってしまう。また温泉などからの排水中にも鉄イオンを Fe^{++} として10 mg/L程度含有するもので、硫酸、硫酸による鉱害と共に大きな社会問題にもなっている。

また、マンガンイオンを含む排水は前記のように地下水、地下かん水が主なもので、排水とし

てはやはり見当らない。

従来、これら鉄イオンおよび/またはマンガンイオンを含有する排水の処理方法は硫酸を空気送込あるいは酸化剤を添加することによつて酸化し水酸化鉄第2鉄、水酸化鉄二マンガンとして沈降させるもの中、さらにこれを精製硫酸中和酸化方式によつて行なっている。

最近、これらの排水を再生して、工業用水に利用しようとする傾向があり水母酸の有効利用の一環として取組まれている。すなわち、排水中に含有する硫酸を除去して、硫酸そのものの回収が低い排水として回収しようとする考えである。よつて従来のごとく化学反応のみによつて鉄イオン、マンガンイオンを除去しえても

本発明においては、これら鉄イオン、マンガンイオンを含有する排水を硫酸処理装置セルに加圧下に通過して鉄イオン、マンガンイオンをほとんど含まないばかりか塩分濃度の低い硫酸水を回収する一方、鉄イオン、マンガンイオン、その間の硫酸を濃縮した硫酸濃度を高めるに当つて、システム系内を還元雰囲気保持することを特徴とするものである。即ち、鉄イオンは Fe^{++} (2価の還元型のイオン)として、マンガンイオンは Mn^{++} (2価の還元型のイオン)として存在するようにし、そのために系内を還元雰囲気保持させつつ硫酸処理による処理をおこなうものである。還元雰囲気保持するため

特開昭56-121685(3)

含有する遊離の鉄を除去することもよく、また、逆浸透膜による濃縮液即ち濃縮液を逆浸透膜によつて処理してもよい。

逆浸透膜の素材は有機性、無機性いずれも利用することができ、また、その膜装置の形式は、筒型でものり巻き構造、中空型、耐圧板構造、ミヤビラリ型、ロッド型、み状いずれも利用することができ、また、形式の異なる複数の膜モジュールを組み合わせて利用してもよい。

次に本発明にかゝる製造法を図面に示したがつて説明する。

第1図において、まず Fe^{++} 含有液1を貯留槽Aに供給し、滞留せしめ、濃度の均一化をする。次に加圧された Fe^{++} 含有液2は逆浸透膜装置Bへ導入されるが、その際、還元剤3例えば亜硫酸ソーダあるいは、酸性亜硫酸ソーダ溶液を含有する液イオンに約1当量以上添加する。なお、 Fe^{++} はアルカリの場合には酸を加えて酸性側にする必要があるが、一般に Fe^{++} を含む液においては酸性を呈するので、特別に酸の添加は不要

であるが、 Fe^{++} は酸性側に維持するのが本発明において都合がよい。

逆浸透膜装置Bにおいて、逆浸透水と濃縮液を Fe^{++} 濃縮液とに分離される。逆浸透水は用水として利用できるが、その使用目的によつては、pHを調整する必要がある。一方、 Fe^{++} の濃縮液は反応槽Cに至るが、アルカリ剤を例えば消石灰、苛性ソーダ、炭酸ソーダ、炭酸カルシウムを添加し、また、酸化剤Eを同時に添加して、 Fe^{++} を中性付近に維持しつつ、酸化をおこなう。酸化剤Eは、ガス体 (O_2 , O_3 , 空気, Cl_2) でも、次亜塩素酸塩溶液、 H_2O_2 溶液でもよい。ここで Fe^{++} は Fe^{+++} に酸化されると同時に水酸化鉄3鉄沈殿を生成し、そのスラリーは沈降分離槽Dに至り、固液分離に服される。濃縮された沈殿10は汚泥として排出される。反応槽Cにおける第2鉄沈殿生成反応の方式は、いずれの方式でもよく、何ら制限はない。また還元剤3の添加は Fe^{++} 含有液1中あるいは貯留槽A中にてよく、設するに逆浸

透膜装置Bにおける処理系内を還元雰囲気下で維持することを要件とする。また濃縮液Bへ供給する供給液を予め前処理により懸濁性物質、コロイド性物質などを除去することもよい。

濃縮液4は高圧であるから、第一級エセクターあるいは第二級エセクターを利用してこの高圧において、酸化力を有するガスあるいは酸化性薬剤を導入し、かつ反応槽Cを加圧下に維持して、反応を促進することも可能であり、沈降分離槽Dの固液分離を浮遊によつておこなうこともできる。

第2図において、第1液イオン含有液1を貯留槽Aに導入し、液の均一化をばかり貯留する。次に紫外線照射装置Fへ送水するが、予め殺菌

紫外線照射装置Bにおける滞留時間は10秒乃至数分で十分であり、かくて還元雰囲気および殺菌あるいは殺菌された状態で装置Bへ送水し、ここでその状態を評価しつつ、逆浸透処理をおこなう。

逆浸透液3および濃縮液4はそれぞれ排出され、両液は調整、適当な処理法によつて処理を受ける。なお、本発明においては、前記したように逆浸透膜装置Bへ供給するに先立つて、適当な手段をもつて供給液の前処理をおこなうことができ、前記せるとともに曝露性物質、コロイド性物質の他に装置Bの膜面において析出が予想される物質を予め除去することもおこなわれる。たとえば $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ の膜面析出が予想さ

次に本発明の適用例について示す。

実施例 1

Fe_2O_3 として 0.3 mg/L 含有する pH 2.0 の酸性鉄イオン含有液（酸化還元電位 720 mV 、導電率 $1170 \mu\text{S/cm}$ ）に、 5 g Na_2SO_4 溶液を注入して酸化還元電位 430 mV 、炭酸水素ナトリウムを 3 mg/L とし砂濾過機によつて $LV=5 \text{ m/hr}$ の条件で濾過した。濾液を $NaCl$ 除去率 9.5% のスパイラル膜逆浸透膜モジュールによつて処理した。運転圧は 3.0 kgf/cm^2 、温度は $25^\circ\text{C} \sim 27^\circ\text{C}$ 、水の回收率は 75% である。その結果、膜透過水の質は Fe_2O_3 として 0.1 mg/L 、pH 4.0 であった。また膜透過水の透過速度の減少は、減少係数として $-0.02 \sim -0.03$ であり、非常に小さな値が得られた。一方、対照例として本発明の方法によらず、同鉄イオン含有液に硫酸のみを 3 mg/L 添加した場合、膜透過水の質は前記とほぼ等しくなかつたが膜透過水の透過速度減少係数は $-0.04 \sim -0.05$ であり、効果において大差があつた。

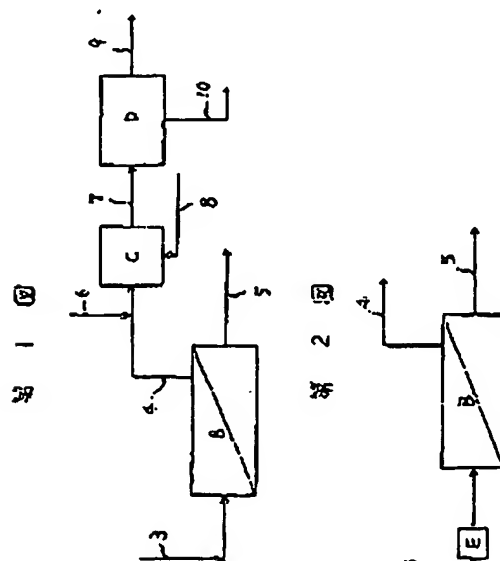
4. 図面の説明

図1図および第2図は本発明の一実施例を示す系統図である。

- A …… 貯留槽、B …… 逆浸透膜装置、C …… 反応槽、
D …… 炭酸水素ナトリウム添加槽、E …… 炭酸水素ナトリウム添加槽、
1 …… 含有液、3 …… 還元剤、3' …… 酸化剤、
4 …… 濾液、5 …… 膜透過水、6 …… アルカリ剤、
7 …… スラリー、8 …… 酸化剤、9 …… 処理水、
10 …… 沈殿

特開256-121685(4)

実施例 2 マンガンイオン含有の井水処理
 Mn^{++} として 4 mg/L 含有する pH 7.0、酸化還元電位 120 mV 、全溶固形物として 2700 mg/L の井水を硫酸を添加して pH 5.0 とし、同時に還元剤として 10 g $NaHSO_3$ を添加し、酸化還元電位として 110 mV とした。次に、 10μ のカートリッジフィルタに濾過し、その濾液を圧力 2.0 kgf/cm^2 に加圧して、 $NaCl$ 除去率 9.5% の中空糸型膜モジュールへ濾過し、 75% の回収率、 $25^\circ\text{C} \sim 26^\circ\text{C}$ の条件下に膜透過水と濃縮液とに分離した。膜透過液中には、マンガンは認められず、全溶固形物として $210 \text{ mg/L} \sim 220 \text{ mg/L}$ であった。また膜透過水の減少係数は $-0.02 \sim -0.03$ であり、本発明の方法によらず単に硫酸を添加して pH 5.0 とした処理した場合に比して膜透過水の減少係数は $-0.03 \sim -0.05$ で非常に大きな差であった。



手 続 補 正 書

昭和55年4月19日

特許庁長官 川 原 純 雄 殿

特願56-121685(5)

7. 補正の内容

1. 事件の表示

昭和55年特許願第025531号

2. 発明の名称

鉄イオン、マンガンイオン含有液の処理法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都千代田区一ツ橋1丁目1番1号

名 称 (040) 荏原インフィルニ株式会社

代表者 荏 原 一 郎

4. 代理人 〒101

住 所 東京都千代田区西神田2丁目3の18

石坂ビル2階1号室

氏 名 (6583) 井理士 堀 崎 正 広

電話東京(262)3857

5. 補正命令の日付 自第補正

6. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

(1) 明細書第8頁第17行を次のように補正します。

「けることができる。なお、殺菌剤の添加や紫外線照射によつて処理したのちに透過膜処理を行つた場合には、濃縮液中には鉄バクテリアが死滅して共存しない可能性が大きく、この濃縮液中の鉄を酸化処理する際には、鉄バクテリアまたは鉄バクテリアを含有する廃水などを添加して処理するととによつて、有利に第一鉄を第二鉄に酸化することが可能である。また、利用しうる透過膜と」

(2) 同第8頁第9行を次のように補正します。

「酸カルシウムを添加する。また、この際、鉄バクテリア含有液、例えば石灰鉱山廃水を添加したり、酸化酸媒として金属酸化物（酸化ニッケル、酸化銅等）などを利用してもよい。酸化剤8を同時」

THIS PAGE BLANK (UBPTO)